

Di-, Hexa- und Deca-substituierte Decaphenylferrocene

Di-, Hexa- und Deca-Substituted Decaphenylferrocenes

Herbert Schumann und Klaudia Sühling

Institut für Chemie, Technische Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135,
D-10623 Berlin, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. Schumann. E-mail: Schumann@chem.tu-berlin.de

Z. Naturforsch. **60b**, 383 – 388 (2005); eingegangen am 20. Dezember 2004

5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadiene (**1a**), 5-Bromo-1,4-di-phenyl-2,3,5-tri-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadiene (**1b**), 5-Bromo-1,2,3,4,5-penta-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadiene (**1c**), 5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-bromophenyl-1,3-cyclopentadiene (**1d**), and 5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-anisyl-1,3-cyclopentadiene (**1e**) react with ironpentacarbonyl in *m*-xylene to yield the corresponding ferrocenes **2a–2e**. In the course of the purification procedure, reactions with HCl and the solvent *m*-xylene are observed which yield the mixed ionic sandwich complexes $[(C_5Ph_4C_6H_4Me)Fe(C_6H_4Me_2)]^+Cl^-$ (**3a**), $[(C_5Ph_2(C_6H_4Me)_3)Fe(C_6H_4Me_2)]^+Cl^-$ (**3b**), $[(C_5(C_6H_4Me)_5)Fe(C_6H_4Me_2)]^+Cl^-$ (**3c**), $[(C_5Ph_4C_6H_4Br)Fe(C_6H_4Me_2)]^+Cl^-$ (**3d**), and $[(C_5Ph_4C_6H_4OMe)Fe(C_6H_4Me_2)]^+Cl^-$ (**3e**), respectively, along with the corresponding cyclopentadienes 1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadiene (**4a**), 1,4-diphenyl-2,3,5-tri-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadiene (**4b**), 1,2,3,4,5-penta-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadiene (**4c**), 1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-bromophenyl-1,3-cyclopentadiene (**4d**), and 1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-anisyl-1,3-cyclopentadiene (**4e**). The compounds have been characterized by elemental analysis, IR, NMR, and mass spectra, and, in the case of **2c**, by ^{13}C -CPMAS spectroscopy and X-ray powder diffractometry.

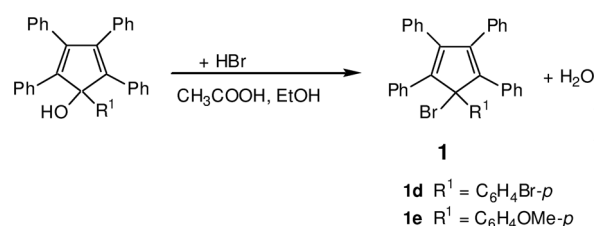
Key words: Cyclopentadiene, Ferrocene, Xylene Complex, Tetraphenylferrocene Derivatives, Octaphenylferrocene Derivatives

Einleitung

Hochsubstituierte Metallocene sind in vielerlei Hinsicht sehr interessante Verbindungen [1, 2]. Allein ihre molekulare Struktur, speziell die der polyphenyl-substituierten Ferrocene, erregte große Aufmerksamkeit [3]. So konnten unter anderem am Decaphenylferrocen mithilfe elektrochemischer Untersuchungen Bindungsisomerisierung und gekoppelte Redoxreaktionen nachgewiesen werden [4]. Um die Einflüsse von Substituenten an den Phenylgruppen im Decaphenylferrocen auf das elektrochemische Verhalten dieser Metallocene zu untersuchen, haben wir einige *p*-Toloyl-, *p*-Anisyl- und *p*-Brom-substituierte Decaphenylferrocene dargestellt, worüber im Folgenden berichtet wird.

Synthese und Eigenschaften

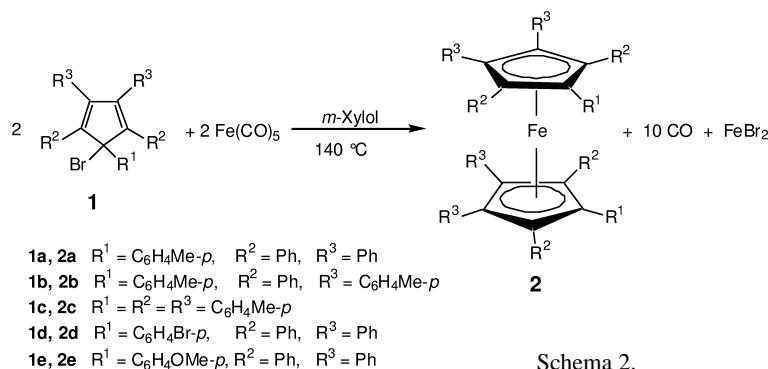
Die Synthese der Di-, Hexa- und Deca-substituierten Decaphenylferrocene **2a–e** gelingt durch Reaktion von an den Phenylgruppen entsprechend substituierten 5-Bromo-1,2,3,4,5-pentaphenyl-1,3-cyclopentadienen **1** mit Eisenpentacarbonyl in siedendem *m*-Xylol. Während drei der benötigten



Schema 1.

Vorstufen, nämlich 5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadien (**1a**) [5, 6], 5-Bromo-1,4-di-phenyl-2,3,5-tri-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadien (**1b**) [5, 6] und 5-Bromo-1,2,3,4,5-penta-*p*-tolyl-1,3-cyclopentadien (**1c**) [3f, 5, 7] bereits bekannt waren, wurden 5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-bromophenyl-1,3-cyclopentadien (**1d**) und 5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-anisyl-1,3-cyclopentadien (**1e**) durch Umsetzung von 5-*p*-Bromophenyl- [5] bzw. 5-*p*-Anisyl-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien-5-ol [8] mit Bromwasserstoff in siedendem Eisessig erstmals erhalten (Schema 1).

Die Cyclopentadienylbromide **1a–1e** reagieren mit fünffach molarem Überschuss an Eisenpentacarbonyl



in *m*-Xylol unter oxidativer Eliminierung von $FeBr_2$ und Bildung der entsprechenden Decaphenylferrocen-derivate **2a–2f** (Schema 2).

Nach salzsaurer Hydrolyse der Reaktionsgemische werden die Rohprodukte **2a, 2d** und **2e**, die zwei substituierte Phenylgruppen tragen, durch kontinuierliche Heißextraktion mit Diethylether, Aceton und Dichlormethan gereinigt. Die sechs bzw. zehn substituierte Phenylgruppen besitzenden Derivate **2b** und **2c** werden einem diskontinuierlichen und kalten Reinigungsprozess mit den gleichen Lösemitteln unterworfen. In allen Fällen zeigt sich, dass unter den angewandten Bedingungen neben den Ferrocenen **2** gemischte ionische Sandwichkomplexe vom Typ $[(\eta^5-Cp)Fe(\eta^6-Xylol)]^+Cl^-$ (**3**) entstehen, die beim Reinigungsprozess in der Aceton- bzw. Diethylether-Fraktion verbleiben.

Die rosafarbenen Komplexe **2a–2e** sind in allen gängigen Lösemitteln unlöslich. **2e** zersetzt sich bei 200 °C, während sich **2a–2d** erst oberhalb 380 °C unter Schwarzfärbung zersetzen. Zur Charakterisierung der Ferrocene konnten aufgrund der absoluten Unlöslichkeit lediglich Elementaranalysen, IR und Massenspektren sowie im Falle von **2c** das ^{13}C -CPMAS-Festkörper NMR-Spektrum, sowie ein Röntgenpulverdiagramm herangezogen werden. Das ^{13}C -CPMAS-NMR-Spektrum von **2c** zeigt ein breites Signal bei 21.93 ppm für die 10 Methylkohlenstoffatome, ein Signal bei 87.47 ppm für die 10 äquivalenten Cyclopentadienylkohlenstoffatome und zwei breite Signale bei 127.0 und 133.21 ppm für die Phenylkohlenstoffatome, die in ihrer Lage den Signalen von Decaphenylferrocen [**3h**] entsprechen.

Das Massenspektrum von **2a** zeigt bei 371 °C das Molekülion als Basispeak, während in den Spektren von **2b** und **2c** bei 449 °C jeweils der Peak des Molekülions nur noch eine Intensität von 63 bzw. 0,9 %

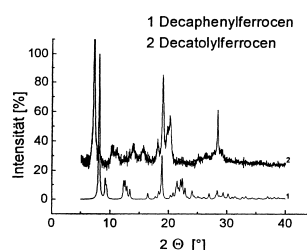
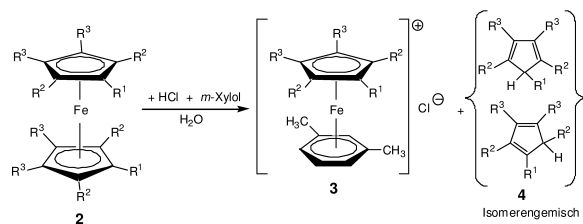


Abb. 1. Röntgenpulverdiagramme von Decatolylferrocen (**2c**) und Decaphenylferrocen (Intensität (%) gegen 2-Theta (°)-Auftragung).

erreicht. Im Spektrum von **2d** weist der Molekülpeak bei 445 °C eine Intensität von 79 % auf, im Spektrum von **2e** bei 371 °C von 11 %. Diese Daten zeigen, dass mit steigendem Substitutionsgrad und steigender Masse der Substituenten die Stabilität der Molekülionen stark abnimmt. Der Peak des $[M-L]$ -Fragments (L = substituiertes Cyclopentadienyl) ist in allen Fällen von deutlich geringerer Intensität als der zugehörige Molekülpeak, was darauf hinweist, dass die Cyclopentadienylabspaltung nicht den bevorzugten Zerfall darstellt.

Aufgrund ihrer Unlöslichkeit in allen gängigen Lösemitteln konnten von keinem der Decaphenylferrocen-Derivate **2** zur Einkristall-Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Von Decatolylferrocen wurde jedoch ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen (Abb. 1). Die weitgehende Übereinstimmung des Beugungsmusters mit jenem von Decaphenylferrocen [**3h**] lässt auf eine analoge Struktur mit coplanaren Cyclopentadienylringen schließen.

Durch Einengen der bei der Reinigung der Komplexe **2** anfallenden Aceton- (**3a, 3b, 3c**) bzw. Diethylether-Fractionen (**3d, 3e**) erhält man die entsprechenden $(\eta^6-m-Xylol)(\eta^5-cyclopentadienyl)$ -eisen(II)-chloride **3a–3e**. Die gleichzeitig entstehenden Cyclopentadiene **4** (für **4a, 4b, 4d** und **4e** entstehen nicht auftrennbare 1,3- und 2,4-Isomeren-gemische) sind aus den Methylenchlorid-Fractionen



2a, 3a, 4a $R^1 = C_6H_4Me-p$, $R^2 = Ph$, $R^3 = Ph$
 2b, 3b, 4b $R^1 = C_6H_4Me-p$, $R^2 = Ph$, $R^3 = C_6H_4Me-p$
 2c, 3c, 4c $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_4Me-p$
 2d, 3d, 4d $R^1 = C_6H_4Br-p$, $R^2 = Ph$, $R^3 = Ph$
 2e, 3e, 4e $R^1 = C_6H_4OMe-p$, $R^2 = Ph$, $R^3 = Ph$

Schema 3.

(4a, 4d, 4e) der Diethylether-Fraktion (4c) oder aus diesen beiden Lösemittelfractionen (4b) zu isolieren. Die gemischten Komplexe 3 entstehen entweder bei der Reaktion von 2 oder eines Zwischenproduktes mit der zur Aufarbeitung der Reaktionsgemische verwendeten konzentrierten Chlorwasserstoffsäure (Schema 3).

Die in Form hellroter bis oranger Pulver erhaltenen Komplexe 3a–3e sind in polaren Lösemitteln gut löslich. Sie wurden durch 1H -, ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektren charakterisiert. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von 3c zeigt die erwartete Sandwich-Anordnung der beiden Aromaten im Kation. Die ausgeprägte Fehlordnung des *m*-Xylolmoleküls verhinderte jedoch eine genügende Verfeinerung der Struktur, so dass auf eine Beschreibung und Diskussion der Resultate verzichtet werden muss.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders erwähnt, mit sorgfältig getrockneten und entgasten Lösemitteln in Schlenk-Kolben in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon durchgeführt. Die für die säulenchromatographische Reinigung eingesetzten Eluierungsmittel wurden zusätzlich über eine Vigreux-Kolonnen destilliert. $C_5Ph_4(C_6H_4Br)OH$ [5], $C_5Ph_4(C_6H_4OMe)OH$ [8], $C_5Ph_4(C_6H_4Me)Br$ (1a) [5], $C_5Ph_2(C_6H_4Br)_3Br$ (1b) [5] und $C_5(C_6H_4Me)_5Br$ (1c) [7] wurden nach Literaturvorschriften erhalten. – 1H - und ^{13}C -NMR: Bruker ARX 200 (200 bzw. 50.32 MHz) und ARX 400 (400 bzw. 100.64 MHz) bei 25 °C gegen TMS. – IR: Nicolet Magna IR 750 (CsI). – MS: Varian MAT 311 A (Elektronenstossionisation, 70 eV). – Festkörper-NMR: Bruker MSL 400 MHz. – Röntgenpulverdiagramm: Siemens D 5000, Cu- $K\alpha$, Zählrohrdiffraktor, Quarzmonochromator, Schrittweite 0,019°, $2\theta = 3,00 - 99,98^\circ$. – CH-Analysen: Perkin-Elmer 240 C.

5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-bromphenyl-1,3-cyclopentadien (1d)

5-*p*-Bromphenyl-1,2,3,4-tetraphenylcyclopenta-1,3-dien-5-ol [5] (10,0 g, 18,47 mmol) werden in Eisessig (80 ml) unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei sich der rote Feststoff nur zum Teil löst. Nach Zugabe von Bromwasserstoff in Form einer essigsäuren Lösung (48 %, 4,3 ml, 36,93 mmol) bildet sich unter Verschwinden des roten Feststoffs ein gelber Niederschlag in einer dunkelgrünen Lösung. Nach beendeter Zugabe wird noch 0,5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die erkaltete Reaktionsmischung mit Wasser verdünnt und der leuchtend gelbe Niederschlag über eine Fritte abfiltriert, dieser mit reichlich Wasser gewaschen und 12 h unter schwachem Erwärmen im Vakuum (10^{-2} mbar) getrocknet. Ausbeute: 9,38 g (84%). Schmp. 195–199 °C. – 1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.97 - 7.49$ (m, ArH). – MS (156 °C) m/z (%): 606/605/604/603/602 (7/6/13/2/6) $[C_5Ph_4BrC_6H_4Br\{^{13}C, ^{81/79}Br\}]^+ = [M]^+$, 526/525/524/523 (100/95/95/79) $[C_5Ph_4BrC_6H_4 + H]^+$, 446/445/444/443 (11/32/58/13) $[M - 2Br]^+$ und andere Fragmente. – $C_{35}H_{24}Br_2$ (604.39): ber. C 69.56, H 4.00; gef. C 69.68, H 4.15.

5-Bromo-1,2,3,4-tetraphenyl-5-*p*-anisyl-1,3-cyclopentadien (1e)

Darstellung analog 1d aus 5-*p*-Anisyl-1,2,3,4-tetraphenylcyclopenta-1,3-dien-5-ol [8] (17,0 g, 34,5 mmol), Eisessig (140 ml) und Bromwasserstofflösung (48 % in Essigsäure, 7,8 ml, 69 mmol). Ausbeute: 17,2 g (87 %). Schmp. 90–94 °C. – IR $\nu = 3008$ w, 3055 w, 3028 w, 3002 w, 2959 w, 2936 w, 2837 w, 2540 w, 2317 w, 2046 w, 1949 w, 1883 w, 1807 w, 1754 w, 1710 w, 1600 m, 1576 w, 1510 m, 1488 m, 1461 w, 1443 m, 1398 w, 1329 w, 1287 w, 1250 m, 1180 w, 1156 w, 1139 w, 1116 w, 1071 w, 1029 m, 965 w, 917 w, 840 w, 812 w, 770 s, 696 s, 624 w, 583 w, 548 m cm^{-1} – MS (156 °C) m/z (%): 557/556/555/554/553 (26/64/55/70/38) $[M]^+$, 477/476/475/474 (31/96/100/13) $[C_5Ph_4C_6H_4OMe + H]^+$, 384/383 (15/18) $[M - C_6H_5/6 - CH_3 - Br]^+$ – und andere Fragmente. – $C_{36}H_{27}BrO$ (555.51): ber. C 77.83, H 4.90; gef. C 75.71, H 4.74.

1,1',2,2',3,3',4,4'-Octaphenyl-5,5'-di-*p*-tolyl-ferrocen (2a) und [1,2,3,4-Tetraphenyl-5-*p*-tolyl-cyclopentadienyl-(*m*-xylol)eisen(II)]chlorid (3a)

8,35 g (15,47 mmol) 1a werden in 20 ml siedendem *m*-Xylol gelöst und nach dem Erkalten mit 10,38 ml (77,38 mmol) $Fe(CO)_5$ versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 6 Tage unter Rückfluss erhitzt, auf Eiswasser gegossen und mit konzentrierter wässriger Chlorwasserstoffsäure auf pH = 1 gebracht. Der entstandene Fest-

stoff wird über eine Fritte abfiltriert und anschließend mehrere Tage zunächst mit Diethylether, dann mit Aceton und schließlich mit Dichlormethan extrahiert, bis die Extraktionslösung farblos ist. Das auf der Fritte verbleibende rosafarbene **2a** wird im Vakuum (10^{-2} mbar) getrocknet. Ausbeute: 2,2 g (30 %). Zers. $> 380^\circ\text{C}$. – IR $\nu = 3074$ w, 3053 w, 3027 w, 2858 w, 1955 w, 1894 w, 1814 w, 1600 w, 1577 w, 1520 w, 1501 w, 1444 w, 1316 w, 1246 m, 1208 w, 1179 w, 1155 w, 1112 w, 1074 w, 1028 w, 1002 w, 981 w, 950 w, 929 w, 921 w, 877 w, 829 w, 795 w, 772 m, 750 m, 734 m, 726 s, 709 s, 682 w, 678 w, 668 w, 618 w, 566 w, 557 s, 547 s, 529 m, 507 w, 293 cm^{-1} – MS (371°C) m/z (%): 976/975/974/973 (32/82/100/10) $[(\text{C}_5\text{Ph}_4\text{ToI})_2\text{Fe}]^{13/12}\text{C}, ^{54/56/57}\text{Fe}^+ = [\text{M}]^+$, 516 (16) $[(\text{C}_5\text{Ph}_4\text{ToI})\text{Fe}]^+$, 461/460/459 (32/83/19) $[\text{C}_5\text{Ph}_4\text{ToI}]^+$ und andere Fragmente. – $\text{C}_{72}\text{H}_{54}\text{Fe}$ (975.07): ber. C 88.67, H 5.58; gef. C 87.80, H 5.53.

Die Aceton-Fraktion wird mit Dichlormethan/Methanol (v/v 1:1) an Kieselgel chromatographisch gereinigt, mit einem Rotationsverdampfer eingengt und im Vakuum (10^{-2} mbar) getrocknet. Es verbleibt **3a** als hellrotes Pulver. Ausbeute: 1,05 g (14 %). Zers. $> 240^\circ\text{C}$. – IR $\nu = 3080$ sh, 3057 m, 3026 m, 2924 m, 2856 w, 1949 w, 1889 w, 1802 w, 1700 w, 1696 w, 1653 w, 1600 m, 1584 w, 1575 m, 1511 m, 1491 m, 1443 w, 1412 m, 1378 w, 1182 w, 1073 m, 1029 w, 915 w, 839 m, 827 w, 785 m, 767 s, 725 m, 698 s, 566 m, 550 m, 544 m, 536 w, 391 m, 386 m, 381 m, 375 m, 303 m, 254 m, 203 m, 151 m, 293 cm^{-1} – MS (301°C) m/z (%): 974 (0,6) $[(\text{C}_5\text{Ph}_4\text{ToI})_2\text{Fe}]^+$, 515 (0,8) $[(\text{C}_5\text{Ph}_4\text{ToI})\text{Fe}]^+$, 461/460/459 (19/53/36) $[\text{C}_5\text{Ph}_4\text{ToI}]^+$, 106 (3) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2]^+$, 91 (4) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$ und andere Fragmente. – $\text{C}_{44}\text{H}_{37}\text{ClFe}$ (657.08): ber. C 80.43, H 5.68; gef. C 81.02, H 5.50.

Die Dichlormethan-Fraktion wird eingengt, das zurückbleibende rohe **4a** (Isomerengemisch) **[3c]** mehrmals aus heißem Hexan umkristallisiert und zuletzt im Vakuum (10^{-2} mbar) getrocknet. Ausbeute: 2,9 g (41 %). Schmp. $152\text{--}156^\circ\text{C}$.

1,1',4,4'-Tetraphenyl-2,2',3,3',5,5'-hexa-p-tolyl-ferrocen (2b) und [1,4-Diphenyl-2,3,5-tri-p-tolyl-cyclopentadienyl-(m-xylol)eisen(II)]chlorid (3b)

Darstellung analog **2a** und **3a** aus 1,42 g (2,5 mmol) **1b** und 1,68 ml (12,5 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 20 ml *m*-Xylol. Ausbeute: 0,67 g (52 %) rosa **2b**. Zers. $> 360^\circ\text{C}$. – IR $\nu = 3070$ w, 3049 w, 3020 w, 2921 m, 2862 w, 1955 w, 1920 w, 1898 w, 1815 w, 1666 w, 1597 m, 1519 m, 1501 m, 1444 m, 1411 w, 1309 w, 1246 m, 1214 w, 1183 w, 1154 m, 1112 w, 1073 w, 1029 w, 1002 w, 986 w, 970 w, 954 w, 925 w, 836 w, 826 m, 783 m, 767 m, 750 m, 739 s, 727 m, 706 s, 635 w, 598 s, 556 s, 547 s, 534 m, 507 w, 290 cm^{-1} – MS (449°C) m/z (%): 1032/1031/1030/1029 (21/59/63/9) $[\text{M}]^+$, 544/543/542/541 (17/37/11/19) $[(\text{C}_5\text{Ph}_2\text{ToI}_3)\text{Fe}]^+$, 489/488

(36/73) $[(\text{C}_5\text{Ph}_2\text{ToI}_3)^+$ und andere Fragmente. – $\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{Fe}$ (1031.18): ber. C 88.52, H 6.05; gef. C 88.60, H 4.91.

Aus der Aceton-Fraktion wird **3b** als hellrotes Pulver erhalten. Ausbeute: 0,145 g (6 %). Zers. $> 240^\circ\text{C}$. – IR $\nu = 3056$ m, 3025 m, 2921 m, 2864 w, 1705 w, 1610 m, 1577 w, 1529 w, 1511, m, 1491 w, 1445 m, 1408 w, 1380 w, 1186 w, 1115 w, 1075 m, 1020 w, 916 w, 822 w, 798 m, 766 s, 738 m, 700 s, 562 m, 550 m, 538 w, 522 w, 391 w, 386 m, 375 m, 303 m, 278 m, 254 m, 203 m, 151 cm^{-1} – MS (301°C) m/z (%): 1031 (0,6) $[(\text{C}_5\text{Ph}_2\text{ToI}_3)_2\text{Fe}]^+$, 504/503/502 (1,6/2,1/2,7) $[(\text{C}_5\text{Ph}_2\text{ToI}_3\text{Fe} + \text{H})^+$, 490/489/488 (10/43/10) $[(\text{C}_5\text{Ph}_2\text{ToI}_3)^+$, 106 (3) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}_2]^+$, 91 (4) $[\text{C}_6\text{H}_4\text{Me}]^+$ und andere Fragmente. – $\text{C}_{46}\text{H}_{41}\text{ClFe}$ (685.13): ber. C 80.64, H 6.03; gef. C 80.75, H 6.00.

Aus den kombinierten Diethylether- und Dichlormethan-Fractionen wird 1,4-Diphenyl-2,3,5-tri-p-tolyl-1,3-cyclopentadien (**4b**) (Isomerengemisch) als weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 0,52 g (42 %). Schmp. $150\text{--}155^\circ\text{C}$. – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.18\text{--}2.36$ (m, 9 H, CH_3), 5.12 (s, 1 H, Cp-H), 6.73–7.52 (m, 22 H, ArH). – MS (197°C) m/z (%): 489/488 (38/100) $[\text{M}]^+$, keine nennenswerte Fragmentierung. – $\text{C}_{38}\text{H}_{32}$ (488.67): ber. C 93.40, H 6.60; gef. C 92.82, H 6.14.

Deca-p-tolyl-ferrocen (2c) und [Penta-p-tolyl-cyclopentadienyl-(m-xylol)eisen(II)]chlorid (3c)

Darstellung analog **2a** und **3a** aus 7,0 g (11,75 mmol) **1c** und 7,88 ml (58,76 mmol) $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in 20 ml *m*-Xylol. Ausbeute: 2,47 g (40 %) rosa **2c**. Zers. $> 350^\circ\text{C}$. – IR $\nu = 3072$ w, 3016 w, 2920 m, 2863 w, 1920 s, 1807 w, 1802 w, 1747 w, 1684 w, 1669 w, 1611 w, 1569 w, 1519 s, 1450 w, 1407 w, 1378 w, 1309 w, 1246 m, 1214 w, 1183 m, 1154 w, 1113 m, 1038 w, 1020 m, 985 w, 968 w, 954 w, 842 m, 826 m, 807 m, 756 s, 730 m, 698 w, 644 w, 637 w, 556 s, 547 s, 518 s, 447 m, 352 m, 303 m, 283 s, 203 cm^{-1} – ^{13}C -CPMAS-NMR (400 MHz für ^1H , MAS bei 10 kHz): $\delta = 21.93$ (CH_3), 87.47 (Cp-C), 127.01, 133.21 (Ar-C). – MS (399°C) m/z (%): 1089/1088/1087/1086 (0,3/0,9/2/2) $[\text{M}]^+$, 572/571/570/569 (0,5/0,9/0,5/0,7) $[(\text{C}_5\text{ToI}_5)\text{Fe}]^+$, 518/517/516/515 (2/14/25/1) $[(\text{C}_5\text{ToI}_5)^+$ und andere Fragmente. – Röntgenpulverdiffraktogramm; 2-Theta ($^\circ$) / Intensität (%): 7.234/100.00, 10.347/13.47, 13.959/8.26, 15.826/6.10, 18.988/61.19, 19.843/24.37, 20.233/31.25, 28.408/35.90. – $\text{C}_{80}\text{H}_{70}\text{Fe}$ (1087.28): ber. C 88.37, H 6.49; gef. C 88.54, H 6.00.

Aus der Aceton-Fraktion wird **3c** als hellrotes Pulver erhalten. Ausbeute: 0,63 g (15 %). Zers. $> 240^\circ\text{C}$. – IR $\nu = 3058$ m, 2921 w, 1961 w, 1904 w, 1711 m, 1601 m, 1578 w, 1549 w, 1501 m, 1493 w, 1445 m, 1411 m, 1381 w, 1182 m, 1076 m, 1029 w, 1011 w, 1004 w, 927 w, 865 w, 837 w, 802 w, 770 w, 747 s, 724 m, 710 s, 700 s, 570 s, 561 s, 558 s, 386 s, 203 w, 150 cm^{-1} – ^1H -NMR (400 MHz,

CD₂Cl₂): δ = 2.22 (s, 6 H, Xylol-CH₃), 2.32 (s, 15 H, Tol-CH₃), 5.95, 6.01, 6.03, 6.34 (4 m, 4 H, Xylol-Ar-CH), 6.88 (d, J = 8 Hz, 10 H, *m*-Tol-H), 7.02 (d, J = 8 Hz, 10 H, *o*-Tol-H). – ¹³C-NMR (100.58 MHz, CD₂Cl₂) δ = 19.79 (Xylol-CH₃), 21.36 (Tol-CH₃), 90.15, 90.91, 92.78 (Xylol-CH), 92.90 (Cp-C), 105.50 (q-Xylol-C), 126.65, 126.71 (*m*-Ar-CH), 129.24, 129.27 (*o*-Ar-CH), 132.16 (q-Toluol-C), 139.65 (q-Ar-C am Cp). – MS (360 °C) m/z (%): 1089/1088/1087 (1,6/1,7/1,3) [(C₅Tol₅)₂Fe]⁺, 572/571 (0,6/1) [(C₅Tol₅)Fe + H]⁺, 518/517/516/515 (13/51/100/27) [C₅Tol₅ + H]⁺, 106 (4) [C₆H₄Me₂]⁺, 91 (5) [C₆H₄Me]⁺ und andere Fragmente. – C₄₈H₄₅ClFe (713.19): ber. C 80.83, H 6.36; gef. C 79.90, H 5.97.

Die Diethylether-Fraktion wird eingengt und der zurückbleibende braun-beige Feststoff an Kieselgel mit CH₂Cl₂/Hexan (v/v 1:2) chromatographiert. Aus dieser Lösung und der damit vereinigten Dichlormethan-Fraktion wird **4c** [3e] als weißes Pulver erhalten. Ausbeute: 4,23 g (36 %). Schmp. 241–243 °C. – ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 2.21, 2.25, 2.31 (3s, 15 H, CH₃), 5.04 (s, 1 H, Cp-H), 6.84–7.16 (m, 20 H, ArH). – MS (210 °C) m/z (%): 518/517/516/515 (29/76/100/2) [M]⁺, 424/423 (12/34) [C₅Tol₄]⁺ und andere Fragmente.

1,1',2,2',3,3',4,4'-Octaphenyl-5,5'-di-p-bromphenyl-ferrocen (2d) und [1,2,3,4-Tetraphenyl-5-p-bromphenyl-cyclopentadienyl-(m-xylol)]eisen(II)]chlorid (3d)

Darstellung analog **2a** und **3a** aus 3,0 g (4,96 mmol) **1d** und 3,33 ml (24,82 mmol) Fe(CO)₅ in 30 ml *m*-Xylol. Ausbeute: 0,87 g (31%) oranges **2d**. Zers. > 360 °C. – IR ν = 3110 w, 3055 m, 3038 w, 3007 w, 2924 w, 1957 w, 1896 w, 1816 w, 1772 w, 1601 m, 1577 w, 1501 m, 1492 m, 1444 m, 1395 m, 1317 w, 1245 w, 1180 w, 1155 w, 1104 w, 1075 m, 1028 m, 1012 m, 929 w, 921 w, 836 m, 796 m, 784 m, 766 w, 745 s, 724 s, 709 s, 700 s, 680 w, 619 w, 584 m, 574 m, 546 s, 370 m, 366 m, 294 m, 291 m cm⁻¹ – MS (445 °C) m/z (%): 1107/1106/1105/1104/1103/1102 (32/54/56/79/30/37) [M]⁺, 1028/1027/1026/1025/1024 (19/53/80/53/67) [M - Br]⁺, 947/946 (18/25) [M - 2 Br]⁺, 582/581/580/579 (3/2/3/2) [(C₅Ph₄C₆H₄Br)Fe]⁺, 527/526/525/524 (20/58/24/55) [C₅Ph₄C₆H₄Br + H]⁺ und andere Fragmente. – C₇₀H₄₈Br₂Fe (1104.82): ber. C 76.10, H 4.38; gef. C 76.37, H 4.47.

Aus der Diethylether-Fraktion wird **3d** als oranges Pulver erhalten. Ausbeute: 1,04 g (29 %). Zers. > 240 °C. – IR ν = 3088 sh, 3058 w, 2955 w, 2963 w, 2925 m, 2855 w, 1961 w, 1885 w, 1810 w, 1711 w, 1602 m, 1579 w, 1549 w, 1527 w, 1501 m, 1493 m, 1445 w, 1411 m, 1381 w, 1318 – 1223 vw, 1183 w, 1060 m, 1037 vw, 1110 w, 1077 w, 1029 m, 1011 w, 1003 w, 975 – 895 vw, 865 w, 836 m, 802 w, 784 m, 769 m, 747 m, 724 m, 709 s, 700 s, 579 m, 562 s, 558 s, 386 s, 381 m, 254 m, 203 m, 139 m cm⁻¹ – MS (305 °C) m/z (%): 582/581/580/579 (0,8/1,4/0,8/1,4) [(C₅Ph₄C₆H₄Br)Fe]⁺,

527/526/525/524 (23/63/25/57) [(C₅Ph₄C₆H₄Br + H)⁺, 106 (59) [C₆H₄Me₂]⁺, 91 (58) [C₆H₄Me]⁺ und andere Fragmente. – C₄₃H₃₄BrClFe (721.95): ber. C 71.54, H 4.75; gef. C 70.05, H 4.79.

Die Aceton-Fraktion ergibt nach Trocknung 0,12 g eines braunen Feststoffs, der nicht charakterisiert werden konnte.

Aus der Dichlormethan-Fraktion wird **4d** (Isomerenmisch) als rosa-beiges Pulver erhalten. Ausbeute: 0,81 g (31 %). Schmp. 155–160 °C. – MS (395 °C) m/z (%): 527/526/525 (16/37/21/41) [C₅Ph₄C₆H₄BrH]⁺ = [M]⁺, 448/447/446 (9/38/100) [M - 2Br + H]⁺, und andere Fragmente. – C₃₅H₂₅ (525.49): ber. C 80.00, H 4.80; gef. C 81.57, H 4.62.

1,1',2,2',3,3',4,4'-Octaphenyl-5,5'-di-p-anisyl-ferrocen (2e) und [1,2,3,4-Tetraphenyl-5-p-anisyl-cyclopentadienyl-(m-xylol)]eisen(II)]chlorid (3e)

Darstellung analog **2a** und **3a** aus 6,0 g (10,86 mmol) **1e** und 7,24 ml (54 mmol) Fe(CO)₅ in 10 ml *m*-Xylol. Der erhaltene braun-orange Feststoff wird nacheinander kalt mit Diethylether und Dichlormethan extrahiert, bis die Extraktionsflüssigkeiten farblos sind. Der auf der Fritte verbleibende unlösliche rosa Feststoff wird im Vakuum (10⁻² mbar) getrocknet. Ausbeute: 1,55 g (28%) **2e**. Zers. > 200 °C. – IR ν = 3078 w, 3052 w, 3020 w, 2930 w, 2906 w, 2854 w, 2850 w, 2837 w, 1957 w, 1600 m, 1576 w, 1518 m, 1497 m, 1485 m, 1462 w, 1451 w, 1444 m, 1289 w, 1248 m, 1178 w, 1121 w, 1074 w, 1030 w, 943 w, 928 w, 921 w, 841 w, 806 m, 797 w, 781 w, 765 s, 753 m, 730 m, 719 m, 710 s, 699 s, 693 s, 684 m, 672 w, 624 w, 565 m, 544 m, 528 m, 526 m, 268 s, 203 s, 188 s, 170 m cm⁻¹ – MS (371 °C) m/z (%): 1008/1007/1006 (5/11/13) [(C₅Ph₄Anis)₂Fe]⁺ = [M]⁺, 532/531/530 (2/5/1) [(C₅Ph₄Anis)Fe]⁺, 477/476/475 (0,6/1,7/0,3) [C₅Ph₄Anis]⁺ und andere Fragmente. – C₇₂H₅₄FeO₂ (1007.04): ber. C 85.87, H 5.40; gef. C 85.22, H 5.55.

Aus der Diethylether-Fraktion wird **3e** als oranges Pulver erhalten. Ausbeute: 2,64 g (37 %). Zers. > 120 °C. – ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.32 (s, 6 H, Xylol-CH₃), 3.71 (s, 3 H, OCH₃), 5.95–7.52 (m, 28 H, ArH). – IR ν = 3079 w, 3057 w, 3027 w, 2954 w, 2937 w, 2835 w, 1949 w, 1883 w, 1807 w, 1753 w, 1708 w, 1693 w, 1600 m, 1576 w, 1510 m, 1491 m, 1462 w, 1443 m, 1286 w, 1248 m, 1180 w, 1155 w, 1139 w, 1111 w, 1073 w, 1030 m, 916 w, 835 w, 808 w, 797 w, 769 s, 743 w, 732 m, 721 w, 698 s, 624 w, 561 m, 546 m, 486 w, 434 w, 383 m, 203 m, 182 w, 150 w cm⁻¹ – MS (255 °C) m/z (%): 1006 (0,8) [(C₅Ph₄Anis)₂Fe]⁺, 531 (1,2) [(C₅Ph₄Anis)Fe + H]⁺, 477/476/475 (41/100/33) [(C₅Ph₄Anis) + H]⁺, 106 (24) [C₆H₄Me₂]⁺, 91 (23) [C₆H₄Me]⁺ und andere Fragmente. – C₄₄H₃₇ClFeO (673.08): ber. C 78.51, H 5.54; gef. C 79.90, H 5.97.

Aus der Dichlormethan-Fraktion wird **4e** (Isomerengemisch) als beiges Pulver erhalten. Ausbeute: 0,78 g (12 %). Schmp. 181–185 °C. – ¹H-NMR (200 MHz, CD₂Cl₂): δ = 3.19 (s, 3 H, OCH₃), 3.56 (s, 3 H, OCH₃), 5.14 (s, 1 H, Cp-H), 5.15 (s, 1 H, Cp-H), 6.51–7.52 (m, 48 H, ArH). – C₃₆H₂₇O (475.61): ber. C 90.91, H 5.72; gef. C 90.99, H 5.51.

Dank

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

-
- [1] C. Janiak, H. Schumann, *Adv. Organomet. Chem.* **33**, 291 (1991).
- [2] a) R. Deschenaux, J.L. Marendaz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 909 (1991); b) R. Deschenaux, J. Santiago, D. Guillon, B. Heinrich, *J. Mater. Chem.* **4**, 879 (1994); c) R. Deschenaux, J.L. Marendaz, J. Santiago, J. W. Goodby, *Helv. Chim. Acta* **78**, 1215 (1995); d) B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux, D. W. Bruce, in J. A. McCleverty, T. J. Meyer (eds): *Comprehensive Coordination Chemistry II*, 7, 357 (2004).
- [3] a) L. D. Field, T. W. Hambley, C. M. Lindall, A. F. Masters, *Polyhedron* **8**, 2425 (1989); b) K. N. Brown, L. D. Field, P. A. Lay, C. M. Linders, A. F. Masters, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 408 (1990); c) L. D. Field, K. M. Ho, C. M. Lindall, A. F. Masters, A. G. Webb, *Austr. J. Chem.* **43**, 281 (1990); d) H. Schumann, A. Kucht, H. Kucht, A. Lentz, L. Esser, R. Weimann, *Z. Naturforsch.* **48b**, 297 (1993); e) L. D. Field, A. F. Masters, M. Gibson, D. R. Latimer, T. W. Hambley, I. E. Buys, *Inorg. Chem.* **32**, 211 (1993); f) L. D. Field, A. F. Masters, M. Gibson, D. R. Latimer, T. W. Hambley, I. E. Buys, *Inorg. Chem.* **32**, 3388 (1993); g) M. J. Aroney, I. E. Buys, G. D. Dennis, L. D. Field, T. W. Hambley, P. A. Lay, A. F. Masters, *Polyhedron* **12**, 2051 (1993); h) H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, J. Pickardt, *Angew. Chem.* **106**, 1827 (1994); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, 1731 (1994); i) H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **487**, 245 (1995); j) H. Schumann, K. Sühling, R. Weimann, *J. Organomet. Chem.* **496**, C5 (1995); k) L. D. Field, T. W. Hambley, P. A. Humphrey, C. M. Lindall, G. J. Gainsford, A. F. Masters, D. G. S. Pierre, J. Webb, *Aust. J. Chem.* **48**, 851 (1995); l) H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch.* **52b**, 40 (1997); m) H. Schumann, A. Lentz, *Z. Naturforsch.* **52b**, 45 (1997); n) H. Schumann, A. Lentz, R. Weimann, *Z. Naturforsch.* **52b**, 573 (1997); o) L. D. Field, T. W. Hambley, P. A. Humphrey, A. F. Masters, P. Turner, *Inorg. Chem.* **41**, 4618 (2002).
- [4] A. M. Bond, R. Colton, D. A. Fiedler, L. D. Field, T. He, P. A. Humphrey, C. M. Lindall, F. Marken, A. F. Masters, H. Schumann, K. Sühling, V. Tedesco, *Organometallics* **16**, 2787 (1997).
- [5] W. Broser, P. Siegle, H. Kurreck, *Chem. Ber.* **101**, 69 (1968).
- [6] L. D. Field, K. M. Ho, C. M. Lindall, A. F. Masters, A. G. Webb, *Austr. J. Chem.* **43**, 281 (1990).
- [7] C. Tuzun, *Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara, Ser. B* **13**, 53 (1966).
- [8] C. F. H. Allen, J. A. van Allan, *J. Am. Chem. Soc.* **65**, 1384 (1943).